

ГОРЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ С ДЕТОНАЦИОННЫМИ НАНОАЛМАЗАМИ

А.Л. Верещагин, Е.А. Петров, А.В. Сергиенко, А.А. Колесова

Бийский технологический институт (филиал) Алтайского технического университета им. И.И. Ползунова, Бийск

Рассмотрено горение ряда модельных составов с детонационными наноалмазами при повышенном давлении. Исследовано влияние массовой доли детонационного углерода и детонационных наноалмазов на скорость горения композиций в интервале давлений от 6 до 14 МПа. Установлено, что введение детонационных наноалмазов многократно повышает скорость горения во всем изученном диапазоне. Высказано предположение, что наблюдаемое явление связано с наличием в структуре детонационных наноалмазов газовых включений.

Ключевые слова: детонационные наноалмазы, горение, модельные составы.

ВВЕДЕНИЕ

Детонационные наноалмазы (ДНА) по таким показателям как энергоемкость (энтальпия образования 41,173 кДж/моль) и плотность 3210 кг/м³ [1] представляют определенный интерес как компонент твердого ракетного топлива. Однако высокая стоимость ДНА существенно ограничивает их применение по этому назначению. В недавно опубликованной работе [2], были проведены расчеты эффективности использования ДНА в качестве высокоплотных и энергоемких компонентов СТРТ. Расчеты были проведены по влиянию ДНА на термодинамический удельный импульс эталонного топливного состава, состоящего из базовых компонентов: 80% перхлората аммония (ПХА) и 20% активного горюче-связующего вещества (АГСВ).

Проведенное моделирование составов СТРТ и анализ полученных результатов показало возможность выбора перспективных смесевых составов, использующих ДНА в качестве эффективного компонента СТРТ в массовой доле до 10%, и представляет практический интерес для проектирования и изготовления перспективных твердых ракетных топлив, содержащих наночастицы.

Однако исследование взаимодействия ДНА с нитритом натрия [3] показало, что их реакция сопровождается интенсивным диспергированием в отличие от смеси нитрита натрия с сажей. Объяснение этому может быть связано с наличием газовых включений в ДНА. По расчетам, представленным в работе [1], эти газовые включения состоят из азота и водорода и находятся под давлением порядка 200 МПа.

В связи с изложенным выше целью настоящей работы является экспериментальное исследование горения модельных составов с ДНА.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Модельная топливная смесь содержала активное горючее, октоген, и углеродные добавки (сажа, детонационный углерод и ДНА).

В качестве исходной модельной топливной композиции выбрана смесь из 40% связующего и 60% октогена.

Углеродные добавки вводили в количестве 10 % масс. сверх 100 %. Это были: сажа марки П-803, детонационный углерод марок УН-Г2, УН-Г6 и выделенные ДНА марок УН-А2, АН-А6 соответственно. Массовая доля ДНА в образцах детонационного углерода УН-Г2 и УН-Г6 составляла соответственно 34 и 52%. Свойства углеродных добавок приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства углеродных добавок

показатель	Сажа П-803	УН-Г2*	УН-Г6*	УН-А2**	УН-А6***
удельная площадь поверхности, м ² /г	16	51,4	180,8	15,6	305
средний диаметр частиц, нм	144	37	11	124	6
массовая доля азота, %	-	0	2,16	0	1,21
водорода	-	0,10	3,04	6,74	0,84
углерода	-	93,3	85,7	78,8	78,9
десорбируемые газы, %	-	4,1	12,2	2,2	3,3
Тепловой эффект окисления (ДТА), кДж/г	-	29,8	37,5	9,1	35,1
Температура начала окисления, С	-	454	344	608	572

*Расчет среднего значения размера сферических частиц проводился по формуле: $d = 6 / S_{уд} \cdot \rho$

**получен при детонации смеси ВВ с графитом;

*** получен при детонации ТГ 60/40.

Изготовление модельных композиций проводилось в соответствии с техническим регламентом о безопасности пиротехнических составов и содержащих их изделий [4].

Зависимость линейной скорости горения модельных составов от давления представлялась в форме $U=A \cdot P^v$ и определялась в бомбе постоянного давления при комнатной температуре.

Среднюю скорость горения и доверительный интервал при выбранной вероятности рассчитывали по результатам семи параллельных измерений. Относительные ошибки определения скорости горения составила 3 %, а показателя степени v – 5 %. В работе определяли коэффициенты катализа (z) как отношение U_k/U_0 , где U_k – скорость горения состава с углеродной добавкой, U_0 – скорость горения состава без добавки.

В заданном диапазоне давлений опыты проводили с интервалом около 1 МПа. Коэффициенты в законе скорости горения определяли методом наименьших квадратов с использованием компьютерной программы Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость скорости горения от давления для состава с введением 10 % сажи П-803 представлены на рисунке 1.

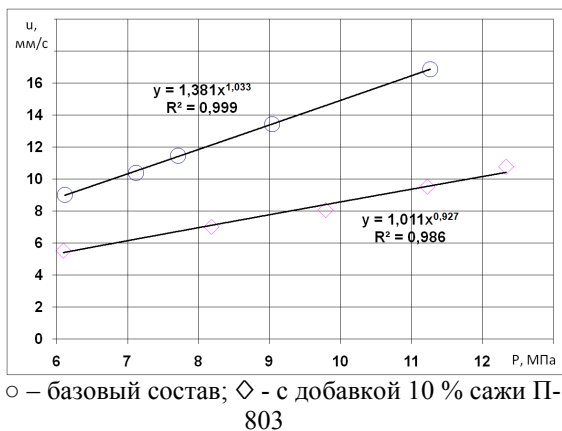
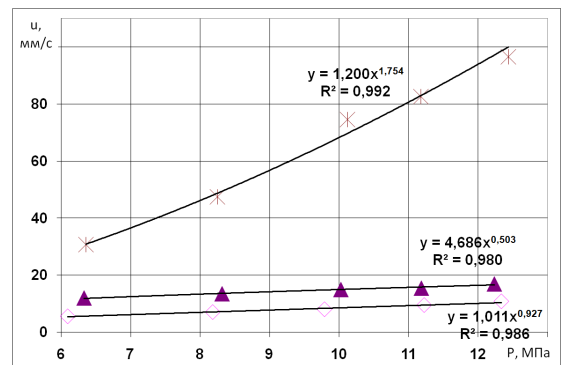


Рис. 1 – Влияние сажи П-803 на горение топливной композиции

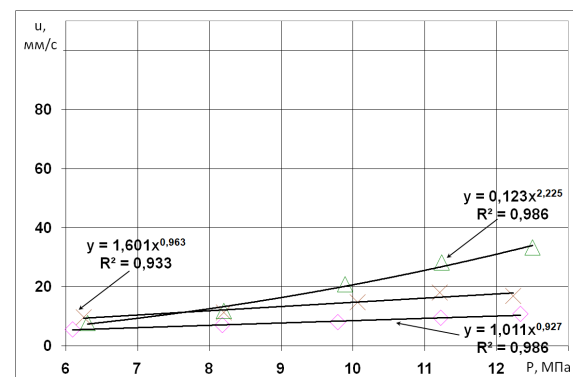
Отметим, что введение сажи приводит к существенному снижению кислородного баланса, и как следствие, к снижению скорости горения на 39...44 % ($z = 0,61...0,56$). При этом показатель степени снижается на 9,7 %.

Результаты исследования скорости горения при замене сажи на образцы детонационного углерода (УН-Г2 УН-Г6), представлены на рисунках 2 и 3.



◆ – 10 % сажи П-803; ▲ – УН-Г6; ✕ – УН-А6

Рис. 2 – Влияние образцов УН-Г6 и УН-А6 на скорость горения модельного состава



◆ – 10 % сажи П-803; ✕ – УН-Г2; ▲ – УН-А2

Рис. 3 – Влияние образцов УН-Г2 и УН-А2 на скорость горения модельного состава

Из сопоставления данных рисунков 2 и 3 следует, что образцы шихты незначительно повышают скорость горения по сравнению с сажой. Введение выделенных из шихты алмазов приводит к более значительному повышению скорости горения за счет увеличения показателя в законе скорости горения. Так, введение выделенных из шихты УН-Г2 наноалмазов УН-А2, при давлениях выше 10 МПа, за счет высокого показателя степени, увеличивает скорость горения топлива в два раза и выше.

Следует отметить, что образец УН-Г2, полученный детонационным синтезом с добавлением графита, практически не влияет на показатель v . УН-Г6, полученный из смеси ВВ без графита, существенно снижает показатель степени – на 46,2 %.

Введение очищенных наноалмазов УН-А6 вместо сажи (рисунок 3) еще сильнее увеличивает скорость горения – от 5 раз при 6 МПа, до 10 раз – при 14 МПа. Причем вводили 7 % масс. УН-А6, так как при содержании 10 % топливная масса полностью теряет текучесть. Частицы УН-А6 более дисперсны, чем УН-А2, и этим можно объяснить различие во влиянии на горение состава.

Элементный анализ образцов алмазов показал, что в УН-А6 содержится 1,21 % азота, а в УН-А2 – отсут-

ствуется. Известно, что термообработка детонационных наноалмазов приводит к десорбции газов [1]. Для изучения влияния этого фактора на скорость горения состава, были изготовлены составы с пониженным содержанием УН-А6 – 3, 5 и 7 %, а также с термообработанным при 200 °С в течение 30 минут порошком УН-А6 такого же состава. Результаты приведены на рисунке 4.

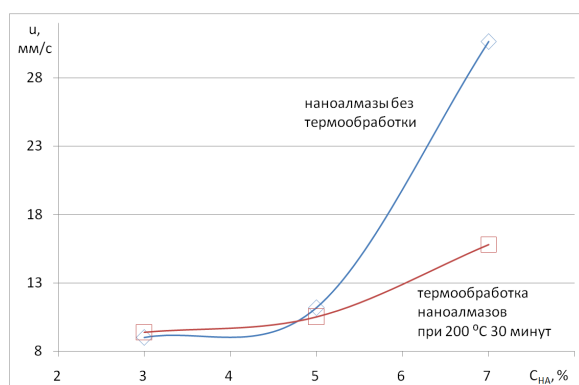


Рис. 4 – Влияние массовой доли и термообработки образца УН-А6 на скорость горения топлива при давлении 6 МПа

Анализируя представленные данные можно предположить, что при массовой доле ДНА 5 % и более количество выделяющихся газов (азота и водорода) из ДНА достаточно для оказания влияния на зону химической реакции, увеличивая скорость горения.

Введение в рецептуру состава образцов детонационного углерода не приводит к повышению v . Такой характер поведения ДУ можно объяснить пониженным содержанием фазы ДНА – 34-52 масс. % и большим объемом десорбируемых газов, которые устраняют влияние на зону химической реакции.

Предполагается [3], что полученные таким методом наночастицы алмаза (УН-А2 и УН-А6), содержат внутри капсулированные азот и водород, которые выделяются при прохождении волны горения, повышая тем самым давление во фронте горения, что приводит к увеличению скорости горения. При более высоком давлении теплотери меньше, и скорость прохождения волны горения выше. Определенный вклад может осуществлять и избыточная поверхностная энергия ДНА, но это требует дополнительного исследования. Обычно за счет увеличения реагирующей поверхности наблюдается увеличение скорости горения составов, например, скорость горения газогенераторного состава на основе азидата натрия с наночастицами алюминия и оксида меди возросла в 17 раз [5].

Таким образом, введение ДНА в состав данного типа может в определенных условиях привести к переходу процесса горения в режим детонации.

ВЫВОДЫ

1. Детонационный углерод с содержанием ДНА 34-52% в исследуемом составе по внутрибаллистиче-

ским и реологическим свойствам близок к саже П-803.

2. При введении ДНА в составы необходимо учитывать изменения внутрибаллистических и реологических характеристик составов, что накладывает ограничение на диапазон допустимых концентраций ДНА.

3. Установленное каталитическое действие детонационных наноалмазов на характер горения изученного состава обусловлено составом их газовых включений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-19070 мк.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Верещагин А.Л. Свойства детонационных наноалмазов. Алт. гос. тех. ун-т, БТИ. – Бийск Из-во Алт. гос. техн. ун-та, 2005. – 134 с.
 2. Горбачев В.А., Убей-Волк Е.Ю., Шевченко Н.В., Голубев А.А. Детонационный наноалмаз – как перспективный компонент смесевых твердых ракетных топлив. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2016. – Т. 59. – Вып. 8. – С. 96-100.
 3. Верещагин А.Л., Бычин Н.В., Реакционная калориметрия детонационных наноалмазов. // Ползуновский вестник. – 2017. – №2. – С.77-81
 4. Технический регламент о безопасности пиротехнических составов и содержащих их изделий утвержден Постановлением Правительством Российской Федерации от 24 декабря 2009 г. № 1082.
 5. Sang Beom Kim, Kyung Ju Kim, Myung Hoon Cho, Ji Hoon Kim, Kyung Tae Kim, and Soo Hyung Kim Micro- and Nanoscale Energetic Materials as Effective Heat Energy Sources for Enhanced Gas Generators //ACS Applied Materials & Interfaces 2016 8 (14), 9405-9412. DOI: 10.1021/acsami.6b00070
- Верещагин Александр Леонидович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей химии и экспертизы товаров, Бийский технологический институт (филиал) ГОУВПО АлтГТУ, тел. 9050834397, e-mail: val@bti.secna.ru.*
- Петров Евгений Анатольевич – д.т.н., профессор, декан специального инженерного факультета, Бийский технологический институт (филиал) ГОУВПО АлтГТУ, тел. 9050834397, e-mail: htemi@bti.secna.ru*
- Сергиенко Алексей Викторович – к.т.н., доц. каф. ХТЭМИ Бийский технологический институт (филиал) ГОУВПО АлтГТУ, тел. 9050834397, e-mail: htemi@bti.secna.ru*
- Колесова Анастасия Александровна, аспирант кафедры ХТЭМИ Бийский технологический институт (филиал) ГОУВПО АлтГТУ, тел. 9050834397, e-mail: htemi@bti.secna.ru*

COMBUSTION OF HETEROGENEOUS CONDENSED SYSTEMS WITH DETONATION NANO DIAMONDS

A.L. Vereshchagin, E.A. Petrov, A.V. Sergienko, A.A. Kolesova

Biysk Technological Institute (branch) of Altai Technical University. I.I. Polzunova, Biysk

Abstract – The combustion of a number model compositions with detonation nanodiamonds at elevated pressure is considered. The influence of the mass fraction of detonation carbon and detonation nanodiamonds on the burning rate of the compositions in the pressure range from 6 to 14 MPa was studied. It has been established the introduction of detonation nanodiamonds repeatedly increases the burning rate in the entire studied range. It is suggested the observed phenomenon is associated with the presence of gas inclusions in the structure of detonation nanodiamonds.

Index terms: detonation nanodiamonds, combustion, model compositions.

REFERENCES

1. Vereshchagin A.L. Properties of detonation nanodiamonds. Alt. state those. Univ, BTI. - Biysk Due Alt. state tech. University, 2005. - 134 p.
2. Gorbachev V.A., Ubey-Volk E.Yu., Shevchenko N.V., Golubev A.A. Detonation nanodiamond - as a promising component of composite solid rocket fuels. // Izv. universities. Chemistry and Chem. technology. - 2016.– V. 59.– Vol. 8. - p. 96 100.
3. Vereshchagin AL, Bychin N.V., Reaction calorimetry of detonation nanodiamonds. // Polzunovsky messenger. – 2017. – №2. – С.77-81
4. The technical regulation on the safety of pyrotechnic compositions and products containing them is approved by the Decree of the Government of the Russian Federation of December 24, 2009 No. 1082.
5. Sang Beom Kim, Kyung Ju Kim, Myung Hoon Cho, Ji Hoon Kim, Kyung Tae Kim, and Soo Hyung Kim Micro- and Nanoscale Energy Sources // 8 (14), 9405-9412. DOI: 10.1021 / acsami.6b00070